

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-123703

(43)Date of publication of application : 22.04.2004

---

(51)Int.Cl. C07D265/16  
C08G 59/40  
C09J 11/06  
C09J201/00

---

(21)Application number : 2003-169185 (71)Applicant : CHOSHUN JINZO JUSHIISHO  
KOFUN YUGENKOSHI

(22)Date of filing : 13.06.2003 (72)Inventor : KO KONGEN  
TO ANHO  
LIAO SHYH HAW

---

(30)Priority

Priority number : 2002 91122816 Priority date : 03.10.2002 Priority country : TW

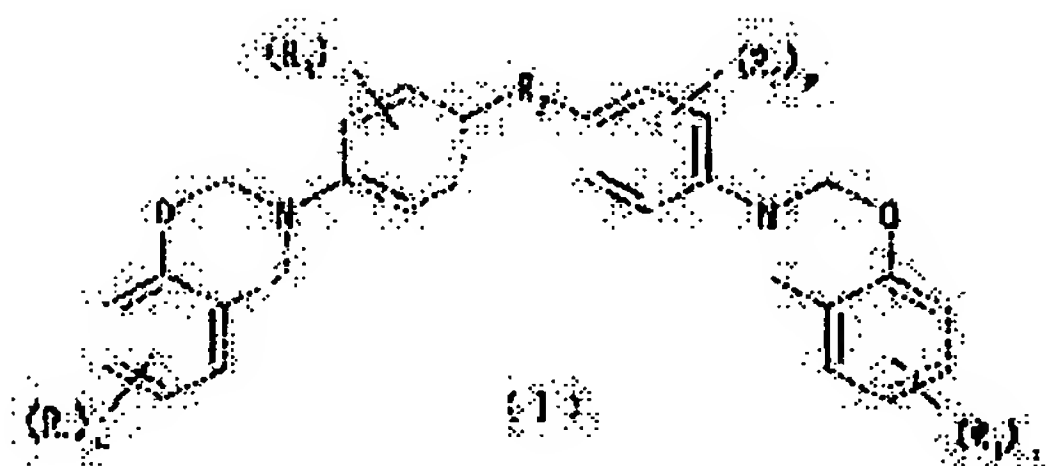
---

## (54) BENZOXAZINE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a benzoxazine compound which is used as a curable resin or as a curing agent for an epoxy resin, a polyether or an active hydrogen-containing resin, and is useful particularly in combination with an epoxy resin, as a material for forming a laminate, an adhesive, a semiconductor sealing material and a phenolic resin.

SOLUTION: This benzoxazine compound is represented by formula (I) (wherein R1 is an alkyl, an alkenyl, an alkoxy, hydroxy, a halogen or amino group, provided that at least one of R1's is an alkyl group; R2 is a chemical bond, an alkylene, O, S or SO<sub>2</sub>; R3 is a 1-6C alkyl group; (m) is an integer of 0-4; and (n) is an integer of 1-4).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-123703

(P2004-123703A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C07D 265/16	C07D 265/16	4C056
C08G 59/40	C08G 59/40	4J036
C09J 11/06	C09J 11/06	4J040
C09J 201/00	C09J 201/00	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-169185 (P2003-169185)	(71) 出願人	595009383 長春人▲造▼樹脂廠股▲分▼有限公司 台湾台北市松江路301號7樓
(22) 出願日	平成15年6月13日(2003.6.13)	(74) 代理人	100077012 弁理士 岩谷 龍
(31) 優先権主張番号	091122816	(72) 発明者	黄 坤 源 台湾新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號
(32) 優先日	平成14年10月3日(2002.10.3)	(72) 発明者	杜 安 邦 台湾新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號
(33) 優先権主張国	台湾 (TW)	(72) 発明者	リャオ・シハオ 台湾新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號
		Fターム(参考)	4C056 DA02 DB01 DC05 4J036 AD08 DC38 JA06 JA07 JA08 JA11 4J040 EC001 EE001 HC26 KA16

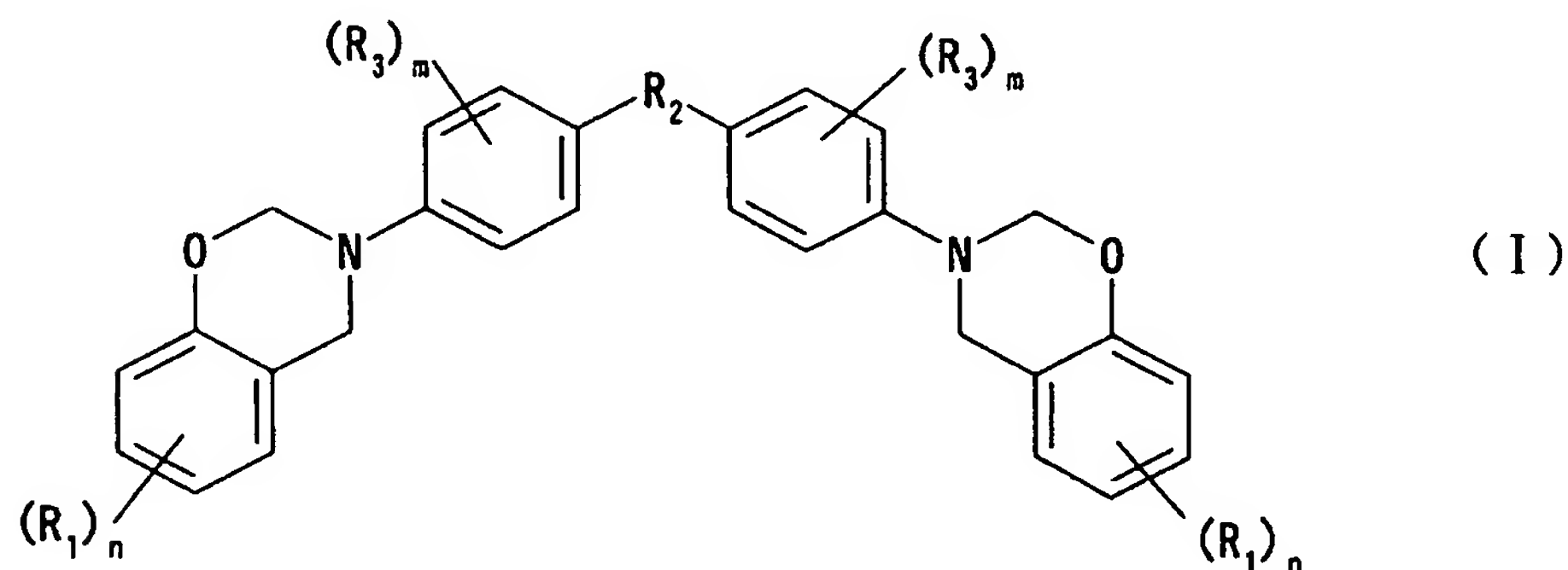
(54) 【発明の名称】 ベンゾオキサジン化合物

## (57) 【要約】

【課題】 硬化樹脂として用いられ、又はエポキシ樹脂、ポリエーテル及び活性水素を含有する樹脂の硬化剤として使用され、特にエポキシ樹脂と組合せて、積層板、接着剤、半導体封止材及びフェノール樹脂の形成材料として有用なベンゾオキサジン化合物を提供すること。

【解決手段】 本発明は、一般式 (I) :

【化6】



10

(式中、R<sub>1</sub> はアルキル、アルケニル、アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン又はアミノ基

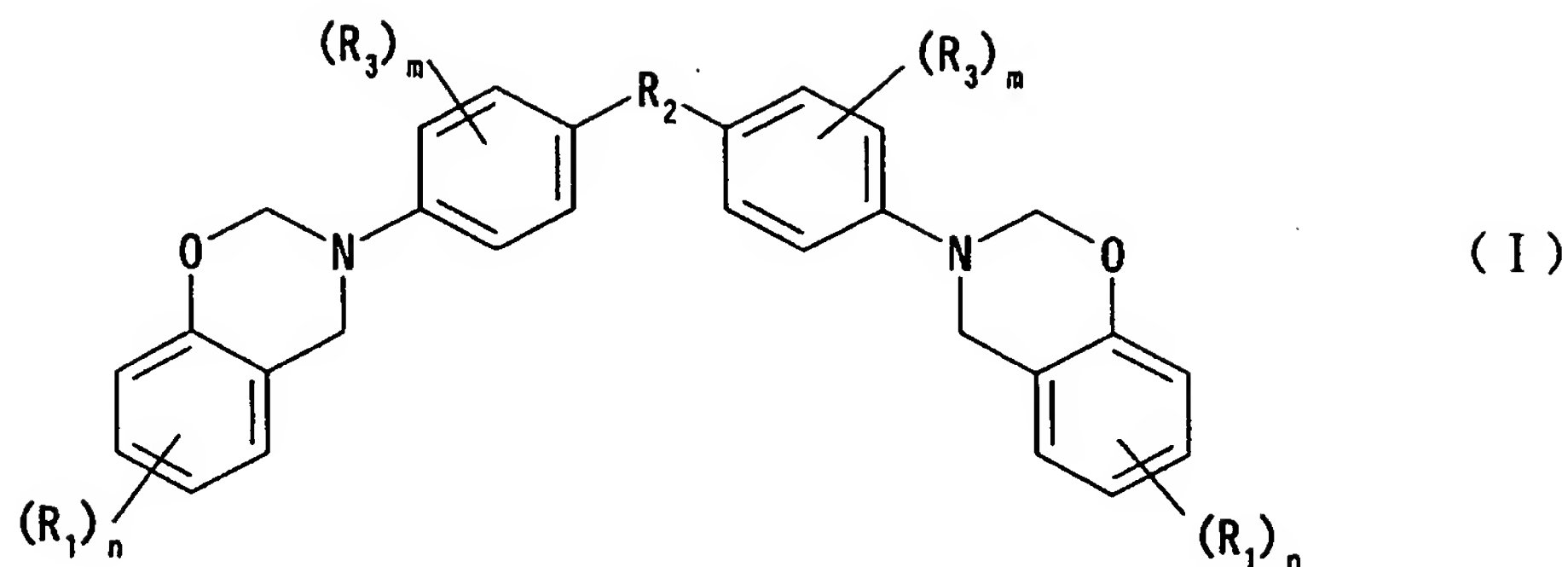
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 (I)

## 【化 1】



10

(式中、 $R_1$  はアルキル、アルケニル、アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン又はアミノ基を表わし、但し、 $R_1$  の少なくとも 1 個がアルキル基であることを表わし； $R_2$  は化学結合、アルキレン、O、S 又は  $SO_2$  を表わし； $R_3$  は  $C_1 - 6$  アルキル基を表わし； $m$  は 0 ~ 4 の整数であり、及び  $n$  は 1 ~ 4 の整数である。) で示されるベンゾオキサジン化合物。

20

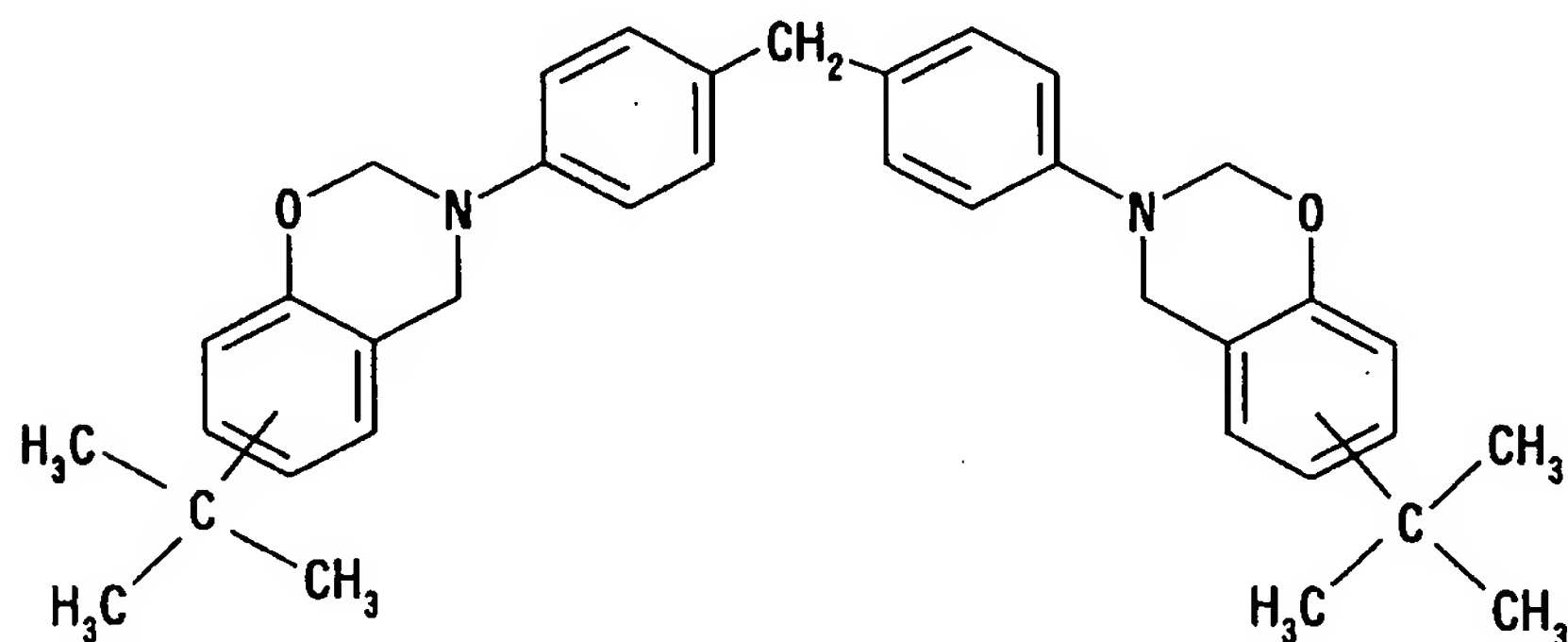
## 【請求項 2】

$R_1$  が  $t$ -ブチルを表わす一般式 (I) で示されるベンゾオキサジン化合物である請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 3】

ベンゾオキサジン化合物が

## 【化 2】



30

である請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 4】

硬化剤として使用される請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のベンゾオキサジン化合物。

40

## 【請求項 5】

エポキシ樹脂組成物の一の成分として使用される請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のベンゾオキサジン化合物。

## 【請求項 6】

積層板、接着剤、半導体封止材又はフェノール樹脂の形成材料に使用される請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のベンゾオキサジン化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

50

本発明は硬化性樹脂として用いられ、又はエポキシ樹脂、ポリエーテル及び活性水素を含有する樹脂の硬化剤として使用され得るベンゾオキサジン化合物に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、トリポリシアノアミド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂及びビスマレイミド樹脂等が様々な工業用途に広く用いられている。しかし、それらの樹脂は多くの欠点もある、例えば、フェノール樹脂又はトリポリシアノアミド樹脂が硬化過程中に揮発性の副産物が生じたり、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の難燃性が不十分であったり、ビスマレイミド樹脂の値段が高すぎるなどである。それゆえ、上記の欠点を解決するために、ベンゾオキサジン環状構造を有する熱硬化性樹脂の開発が展開されている。

10

#### 【0003】

フェノール樹脂、エポキシ樹脂及び他の熱硬化性樹脂に対して、ベンゾオキサジン環状構造を有する樹脂は、類似的な熱安定性を持っているため、他の1つの熱硬化性樹脂の成分として選択される。ベンゾオキサジン環状構造を有する熱硬化性樹脂はベンゾオキサジン環状構造部分の開環によって別の反応で硬化する。一般的に、該ベンゾオキサジン環状構造を有する化合物は、フェノール系化合物、アミン系化合物及びアルデヒド系化合物の反応によって製造される。但し、ベンゾオキサジン環状構造を有する化合物の製法を掲げる多種の特許はすべてアニリンとフェノール系化合物の反応を利用して、該化合物を製造する。例えば、特許文献1にはフェノール樹脂、ホルムアルデヒド、及びアニリンを用いて製造したベンゾオキサジン環状構造を有する化合物を含む熱硬化性樹脂を形成する方法が掲げられた。また、特許文献2にはビスフェノール、アニリン、ホルマリンを用い、且つメチルエチルケトンを経媒として使用するジヒドロベンゾオキサジン熱硬化性樹脂の製造方法が記載されている。しかしながら、該製法中に用いられるアニリンは毒性があり、且つ法令に禁止されている化合物質であるため、該製法は産業界の大量生産の要求に適さない。

20

#### 【0004】

特許文献2に、メタノールを経媒として用い、フェノール、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及びパラホルムアルデヒドの反応によって製造したジヒドロベンゾオキサジンを含有する熱硬化性樹脂を製造する方法が開示されている。但し、該特許には、ただ無置換のフェノールのみを反応物の1つとして用い、アルキル、アルコキシ及びアルケニル基などの置換基を有するフェノール系化合物が記載されていない。この置換基のないフェノールを用いて、芳香族ジアミンとの反応によって製造されたベンゾオキサジン環を有する化合物は純度が低い。

30

#### 【0005】

本発明者らが、上記の欠点を解決すべく、広く且つ鋭意な検討をした結果、フェノールの代わりに、置換されたフェノール系化合物（特に、アルキルフェノール系化合物）を用いて、芳香族ジアミン化合物とホルムアルデヒドを反応させると、より高い純度と低い吸水率のベンゾオキサジン化合物が得られた。この化合物は特に銅張積層板（CCL）、銅箔接着剤、半導体封止材及びフェノール樹脂などの製造上の形成材料として有用である。又、該化合物を製造する際に、高い毒性のアニリンの使用が避けられる。

40

#### 【0006】

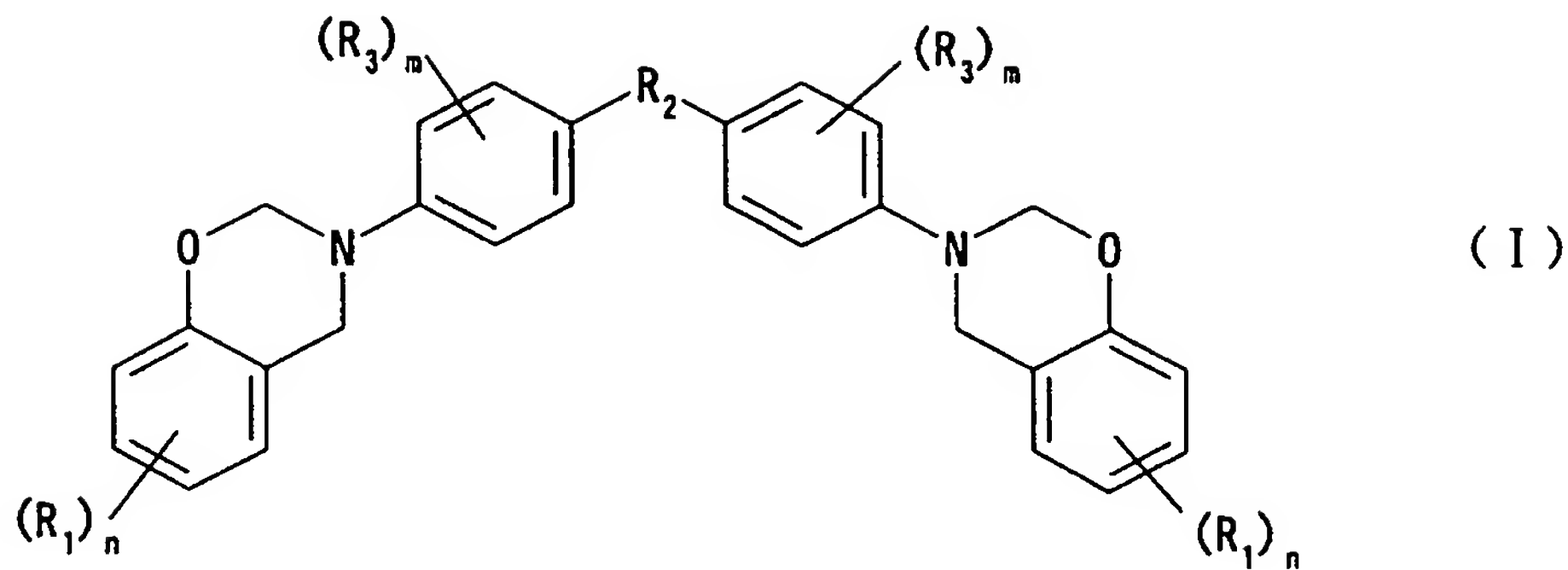
【特許文献1】 米国特許第6005064号公報

【特許文献2】 日本特願平11-50123号

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、一般式（I）：



(I)

(式中、 $R_1$  はアルキル、アルケニル、アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン又はアミノ基を表し、但し  $R_1$  の少なくとも1個がアルキル基であることを表し； $R_2$  は化学結合、アルキレン、O、S又は $SO_2$ を表わし； $R_3$  は $C_1 - 6$ アルキル基をあらわし； $m$ は0 - 4の整数であり、及び $n$ は1 - 4の整数である。)

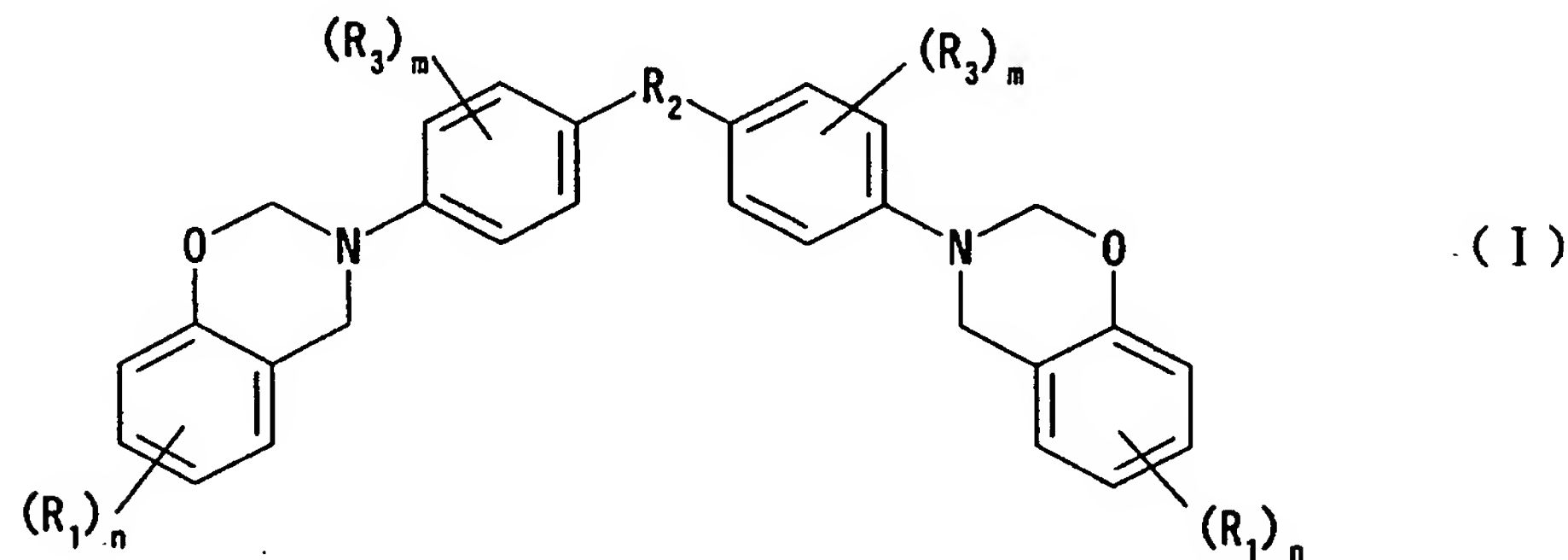
で示されるベンゾオキサジン化合物を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は一般式 (I)

【化3】



(I)

(式中、 $R_1$  はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ、ハロゲンまたはアミノ基を表わし、但し  $R_1$  の少なくとも1個がアルキル基であることを示し； $R_2$  は化学結合、アルキレン、O、S又は $SO_2$ を示し； $R_3$  はアルキル基を示し； $m$ は0 - 4の整数を表わし、及び $n$ は1 - 4の整数をあらわす。)

で示されるベンゾオキサジン化合物を提供する。

【0009】

上記式 (I) で示されるベンゾオキサジン化合物には、 $R_1$ 、 $R_3$  で示されるアルキル基は $C_1 - 6$ の直鎖、分岐鎖或は環状のどれでもよく、具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル及びシクロヘキシル等が挙げられる。アルコキシは $C_1 - 6$ の直鎖、分岐鎖或は環状アルコキシのどれでもよく、具体例としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ及びシクロヘキソキシ等が挙げられる。 $R_2$ で示されるアルキレンは $C_1 - 6$ の直鎖或は分岐鎖アルキレンのどれでもよく、具体例としてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、2, 2'-ジメチルプロピレン、ヘキシレン及び2, 3-ジメチルブチレン等が挙げられる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のベンゾオキサジン化合物は炭化水素系溶媒を用い、アルキルフェノール系化合物

10

20

30

40

50

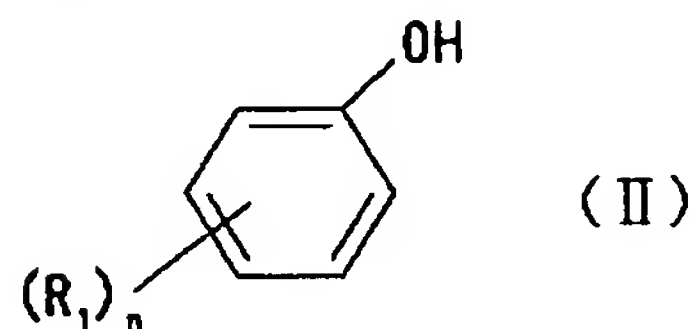


と芳香族ジアミン化合物及びホルムアルデヒド系化合物との反応によって製造される。

【0011】

本発明のベンゾオキサジン化合物の製造に使用されるアルキルフェノール系化合物は式 (I I) :

【化4】



10

(式中、 $R_1$  及び  $n$  は上記と同意義である。)

で示されるものである。

【0012】

本発明に、アルキルフェノールを用いて製造されたベンゾオキサジン環状構造を有する化合物は高純度及び低吸水性であるため、特に多種電子用途材料への応用に好適である。

【0013】

上記のアルキルフェノールの具体例としては、メチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、*sec*-ブチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、ペンチルフェノール、イソペンチルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、アリルフェノール、2-ヒドロキシ-4-エチルフェノール、3-ヒドロキシ-4-エチルフェノール、2-フルオロ-4-メチルフェノール、3-フルオロ-4-メチルフェノール、2-クロロ-4-メチルフェノール、3-クロロ-4-メチルフェノール、2-ブロモ-4-メチルフェノール、3-ブロモ-4-メチルフェノール、2-フルオロ-4-エチルフェノール、3-フルオロ-4-エチルフェノール、2-クロロ-4-エチルフェノール、3-クロロ-4-エチルフェノール、2-ブロモ-4-エチルフェノール、3-ブロモ-4-エチルフェノール、2-アミノ-4-メチルフェノール、3-アミノ-4-エチルフェノール、2-アミノ-4-エチルフェノール、3-アミノ-4-エチルフェノール、2-アミノ-4-プロピルフェノール及び3-アミノ-4-プロピルフェノール等が挙げられ、但し、これらに限られない。

20

30

【0014】

上記アルキルフェノール化合物は更にヒドロキシメチル基で置換されてもよい。具体例としては、4-ヒドロキシメチル-2-メチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-3-メチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2-エチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-3-エチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2-プロピルフェノール、4-ヒドロキシメチル-3-プロピルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2-イソプロピルフェノール、4-ヒドロキシメチル-3-イソプロピルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-3-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2-*sec*-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-3-*sec*-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2-*tert*-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-3-*tert*-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 3-ジメチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-3, 5-ジメチルフェノール及び4-ヒドロキシメチル-2, 3, 5-トリメチルフェノール等が挙げられる。

40

【0015】

上記アルキルフェノール化合物は更にイソプロピル基で置換されもよい。具体例としては、4-イソプロピル-2-メチルフェノール、4-イソプロピル-3-メチルフェノール、4-イソプロピル-2-エチルフェノール、4-イソプロピル-3-エチルフェノール、4-イソプロピル-2-*n*-プロピルフェ

50

ノール、4-イソプロピル-3-n-プロピルフェノール、2,4-ジイソプロピルフェノール、3,4-ジイソプロピルフェノール、4-イソプロピル-2-sec-ブチルフェノール、4-イソプロピル-3-sec-ブチルフェノール、4-イソプロピル-2-tert-ブチルフェノール、4-イソプロピル-3-tert-ブチルフェノール、4-イソプロピル-2,3-ジメチルフェノール、4-イソプロピル-2,5-ジメチルフェノール、4-イソプロピル-3,5-ジメチルフェノール及び4-イソプロピル-2,3,5-トリメチルフェノール等が挙げられる。

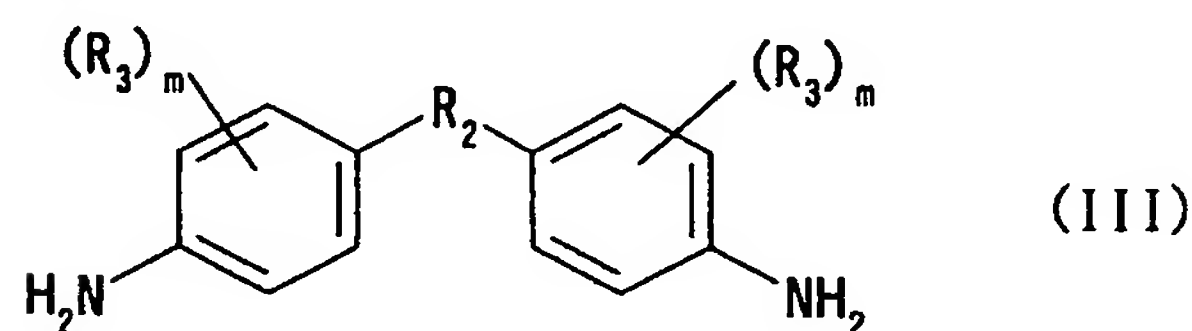
#### 【0016】

上記アルキルフェノール化合物は更にアミノ基で置換されてもよい。具体例としては、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-3-エチルフェノール、4-アミノ-2-n-プロピルフェノール、4-アミノ-3-n-プロピルフェノール、4-アミノ-2-イソプロピルフェノール、4-アミノ-3-イソプロピルフェノール、4-アミノ-2-n-ブチルフェノール、4-アミノ-3-n-ブチルフェノール、4-アミノ-2-sec-ブチルフェノール、4-アミノ-3-sec-ブチルフェノール、4-アミノ-2-tert-ブチルフェノール、4-アミノ-3-tert-ブチルフェノール、4-アミノ-2,3-ジメチルフェノール、4-アミノ-2,5-ジメチルフェノール、4-アミノ-3,5-ジメチルフェノール及び4-アミノ-2,3,5-トリメチルフェノール等が挙げられる。

#### 【0017】

本発明におけるベンゾオキサジン化合物の製造に用いられるアルキルフェノール系化合物は特に制限されていない。該アルキルフェノール系化合物は単官能性、2官能性或多官能性フェノール系化合物のどれでもよく、ただこのフェノール系化合物のヒドロキシ基に対して、少なくとも1つのオルト位に置換されていないものとする。本発明のベンゾオキサジン化合物の製造に使用される芳香族ジアミン化合物は式(III)、

#### 【化5】



(式中、 $R_3$  及び  $m$  は上記と同意義である。)

で示されるものである。

#### 【0018】

式(III)で示される芳香族ジアミン化合物としては、4,4'-ジアミノビフェニル系化合物、4,4'-ジアミノジフェニルアルカン系化合物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル系化合物、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル系化合物及び、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン系化合物が挙げられる。但し、これらに限られない。上記4,4'-ジアミノビフェニル系化合物の具体例としては、例えば4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジエチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジプロピルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジイソプロピルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジブチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジsec-ブチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジプロピルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジイソプロピルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジブチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジsec-ブチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2-ブチル-3-メチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2-ブチル-3-エチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-2-ブチル-3-プロピルビフェニル、4,4'-ジアミノ-



2-ブチル-3-イソプロピルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-エチル-3-メチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-エチル-3-プロピルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-エチル-3-イソプロピルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-メチル-3-プロピルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-メチルビフェニルおよび4, 4'-ジアミノ-3-イソプロピルビフェニル等が挙げられる。

#### 【0019】

上記4, 4'-ジアミノフェニルアルカン系化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルイソプロパン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-プロピルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-イソプロピルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-sec-ブチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-tert-ブチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ペンチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-イソペンチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ヘキシルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(3-メチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(3-エチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(3-ブチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(3-sec-ブチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(3-tert-ブチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(3-ペンチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(3-イソペンチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(3-ヘキシルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジプロピルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジブチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジsec-ブチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジtert-ブチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジペンチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジイソペンチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジヘキシルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジメチルアニリン)、4, 4'-エチレン(2, 5-ジエチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジプロピルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジイソプロピルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジブチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジsec-ブチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジtert-ブチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジペンチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジイソペンチルアニリン)、4, 4'-エチレンビス(2, 5-ジヘキシルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブチル-6-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブチル-6-エチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブチル-6-プロピルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブチル-6-イソプロピルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-プロピルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-イソプロピルアニリン)及び4, 4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)等が挙げられる。

#### 【0020】

上記4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル系化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-イソプロピルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ブチルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-sec-ブチルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-tert-ブチルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ペンチルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヘキシルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ア

ミノ-3, 5-ジエチルフェニル) エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジプロピルフェニル) エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル) エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジブチルフェニル) エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジペンチルフェニル) エーテル及びビス(4-アミノ-3, 5-ジヘキシルフェニル) エーテル等が挙げられる。

#### 【0021】

上記4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル系化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3-イソプロピルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3-ブチルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3-sec-ブチルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3-tert-ブチルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジプロピルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジブチルフェニル) チオエーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジペンチルフェニル) チオエーテル及びビス(4-アミノ-3, 5-ジヘキシルフェニル) チオエーテル等が挙げられる。

#### 【0022】

上記4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン系化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4-アミノ-3-イソプロピルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3-ブチルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3-sec-ブチルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3-tert-ブチルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3-ペンチルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヘキシルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジプロピルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジブチルフェニル) スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジペンチルフェニル) スルホン及びビス(4-アミノ-3, 5-ジヘキシルフェニル) スルホン等が挙げられる。

#### 【0023】

本発明におけるベンゾオキサジン化合物の製造に使用されるホルムアルデヒド系化合物は特に制限されるものではなく、一般的にベンゾオキサジン環状構造を有する化合物の製造に用いられているホルムアルデヒド系化合物が全て使用され得る。その具体例としては、例えば、ホルムアルデヒド(もしくはその蒸気)、パラホルムアルデヒド及びポリオキシメチレン等が挙げられる。但し、これらに限られない。

#### 【0024】

本発明におけるベンゾオキサジン化合物はアルキルフェノール系化合物、芳香族ジアミン化合物及びホルムアルデヒド系化合物の縮合反応によって製造される。その際、アルキルフェノール系化合物と芳香族ジアミン化合物とホルムアルデヒド系化合物の当量比は約2:1:4であることが好ましい。従来の方法により未アルキル化フェノール系化合物を用いて製造されたベンゾオキサジン化合物より、本発明におけるアルキル化フェノール系化合物を用いて製造したベンゾオキサジン化合物のほうが純度より高く、且つ吸水率がより低いために良好な硬化剤として使用され得る。又、本発明のベンゾオキサジン化合物の製造には、高毒性のアニリンを使わないため、本発明のベンゾオキサジンは大量生産に有利である。

#### 【0025】

本発明におけるベンゾオキサジン化合物の製造に使用される炭化水素系溶媒としては、例えば脂肪族炭化水素溶媒、環状脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、または液状オレフィン化合物等が使用できる。該脂肪族炭化水素溶媒の具体例としては、例えば、ブタ

10

20

30

40

50

ン、イソブタン、テトラメチルブタン、ペンタン、エチルペンタン、トリメチルペンタン、ヘキサン、メチルヘキサン、エチルヘキサン、ジメチルヘキサン、ヘプタン、メチルヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン及びオクタデカン等が挙げられ、但し、これらに限られない。該環状脂肪族炭化水素溶媒の具体例としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘプタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン及びメチルシクロヘプタン等が挙げられ、但し、これらに限られない。該芳香族炭化水素溶媒の具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、メチルイソプロピルベンゼン及びナフタレン等が含まれ、但し、これらに限られない。更に、該液状オレフィン系の具体例としては、例えば、エチレン、プロペン、1-ブテン、ブタジエン、シクロペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1,4-ヘキサジエン、1-ペプテン及び1-デセン等のモノマー或は重合体を使用できる。ただし、これらに限られない。その中、好ましくは、芳香族炭化水素溶媒であり、これらの芳香族炭化水素溶媒の中で、トルエンとキシレンはさらに好ましい。

10

#### 【0026】

本発明の方法のアルキルフェノール系化合物と芳香族ジアミン化合物とホルムアルデヒドの反応によって製造された化合物は、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ の吸収量がきわめて少ないことから、該化合物に存在しているヒドロキシ基が失われていることが証明され、また、 $1480 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ の吸収はベンゼンの2位上が置換基で置換された構造を示す。更に、 $940 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 及び $1220 \sim 1230 \text{ cm}^{-1}$ の吸収によりアセタールのC-O-C環状構造が形成されていることが証明された。以上により、ベンゾオキサジン化合物が形成されていることが確認された。

20

#### 【0027】

本発明のベンゾオキサジン化合物は、ベンゾオキサジン環状構造の開環縮合反応性によって、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂或は活性水素を有する樹脂の硬化剤として使用され得る。本発明のベンゾオキサジン化合物は低粘度、高熱安定性及び硬化過程に低揮発性等の特性を有するため、銅張積層板(CCL)、銅箔接着剤、半導体封止材、フェノール樹脂の形成材料等として応用されることができる。

#### 【0028】

30

#### 【実施例】

以下、より好ましい具体例を示して、更に本発明の特長及び効果を詳細に述べる。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0029】

#### 【実施例1】

攪拌機、温度計、減圧システム、冷却器及び加熱マントルを備えた容量1 Lの四つ口フラスコ反応器中に、順次、精秤した151.4 gのジ(4-アミノフェニル)メタンと229.5 gのp-tert-ブチルフェノールと98.7 gの92%パラホルムアルデヒド及び200 gのトルエンを加え、80℃まで加熱して、加熱電源を切って、85～90℃の温度を保持して、30分間反応した。その後、減圧で加熱してトルエンを回収した。反応混合物の温度が150℃に達し、且つ真空圧が650 mmHg以下になって、トルエンの完全回収を確認した後、得られた固体形のベンゾオキサジン構造を有する本発明の化合物は直接反応器から出してもよく、または溶媒を加え、溶液状の本発明の化合物にしてもよい。該化合物はIRとGPC分析を測定したところ、それぞれ図1と図2の通りであった。GPCのピーク面積によって計算したところ、該化合物の純度は85%であった。

40

#### 【0030】

#### 【実施例2】

実施例1と同じ方法で反応を進行した(但し溶媒がキシリンに取り替えられた)。得られた化合物は、IRとGPC分析を測定したところ、それぞれ図3と図4の通りであった。GPCのピーク面積によって計算したところ該化合物の純度は90%であった。

50

## 【 0 0 3 1 】

## 【実施例 3】

実施例 1 と同じ方法で反応を進行した（但し、溶媒がメチルエチルケトンに取り換えられた）。得られた化合物は、I R と G P C 分析を測定したところ、それぞれ図 5 と図 6 の通りであった。G P C のピーク面積によって計算したところ、該化合物の純度は 3 6 % であった。

## 【 0 0 3 2 】

## 【比較例 1】

攪拌機、温度計、減圧システム、冷却器及び加熱マントルを備えた容量 1 L の四つ口フラスコ反応器中に、順次、精秤した 2 4 0 g のジ（4-アミノフェニル）メタンと 2 8 8 g のフェノールと 1 5 6 . 8 g の 9 2 % パラホルムアルデヒド及び 3 0 0 g のトルエンを加え、5 0 ℃まで加熱して、加熱電源を切って、8 5 ~ 9 0 ℃の温度を保持して、2 . 5 時間反応した。その後、減圧を始め、加熱しながらトルエンを回収した。反応混合物の温度が 1 3 0 ℃に達し、且つ真空圧は 6 5 0 m m H g 以下になって、トルエンの完全回収を確認した後、この固体状のベンゾオキサジン構造を有する本発明の化合物は直接反応器から出してもよく、または溶媒を加え、溶液状の本発明の化合物にしてもよい。

該化合物は、I R と G P C 分析を測定したところそれぞれ図 7 及び図 8 の通りであった。G P C のピーク面積によって計算したところ、該化合物の純度は 8 1 % であった。

## 【 0 0 3 3 】

## 【比較例 2】

比較例 1 と同じ方法で反応を進行した（但し、溶媒はキシリンに取り替えられた）。得られた化合物は、I R と G P C 分析を測定したところ、それぞれ図 9 と図 1 0 の通りであった。G P C のピーク面積によって計算したところ、該化合物の純度は 8 5 % であった。

## 【 0 0 3 4 】

## 【比較例 3】

比較例 1 と同じ方法で反応を進行した（但し、溶媒はメチルエチルケトンに取り換えられた）。得られた化合物は、I R と G P C 分析を測定したところ、図 1 1 と図 1 2 の通りであった。G P C のピーク面積によって計算したところ該化合物の純度は 3 3 % であった。

## 【 0 0 3 5 】

## 【試験例 1 - 4】

室温において、攪拌機と冷却器を備えている容器中に、表 1 に示された比例のエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤と溶媒を用いてエポキシ樹脂ワニスを調製した。

## 【 0 0 3 6 】

## 【表 1】

	試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4
BEB530A80 (g)	—	200	—	200
BEB580A75 (g)	200	—	200	—
TNE190A70 (g)	3.0	4.6	3.0	4.6
実施例 1 の化合物 (g)	237	91	—	—
比較例 1 の化合物 (g)	—	—	191	155
10%2-メチルイミダゾール(2MI) (g)	2.33	3.3	2.25	3.0
プロピレングリコールモノメチルエーテル	0	21	8	23

## 【 0 0 3 7 】

B E B 5 3 0 A 8 0 : 長春人造樹脂 K . K . 製造のビスフェノール A 型の低臭素エポキシ



樹脂、エポキシ当量は  $420 \sim 450 \text{ g/eq}$ 、水解可能な塩素量は  $200 \text{ ppm}$  以下、臭素含量は  $18 \sim 20$  重量%、固形分は  $79 \sim 81$  重量%、溶媒はアセトン、粘度は  $1200 \sim 1800 \text{ cps/25}^\circ\text{C}$  である。

BE B 5 8 0 A 7 5：長春人造樹脂 K. K. 製造の高耐熱性の低臭素エポキシ樹脂、エポキシ当量は  $300 \sim 340 \text{ g/eq}$ 、水解可能な塩素量は  $500 \text{ ppm}$  以下、臭素含量は  $23 \sim 26$  重量%、溶媒はアセトンである。

T N E 1 9 0 A 7 0：長春人造樹脂 K. K. 製造の多官能性エポキシ樹脂、エポキシ当量は  $200 \sim 220 \text{ g/eq}$ 、水解可能な塩素量は  $1000 \text{ ppm}$  以下、固形分は  $69 \sim 71$  重量%、溶媒はアセトン、粘度は  $50 \sim 200 \text{ cps/25}^\circ\text{C}$  である。

#### 【0038】

ガラス布を上記により調製したエポキシワニスで含浸し、 $160^\circ\text{C}$  で  $8 \sim 10$  分間乾燥してプリプレグを得た。得られたプリプレグを8枚で重ね合わせ、上下の両面に銅箔を置き、更に  $180^\circ\text{C}$ 、 $25 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で加熱することにより、エポキシ樹脂とガラス布の積層体を得た。この積層体が、DSC (Differential Scan Calorimeter, TA2910) を用い、そのガラス転位温度 (温度範囲は  $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 、昇温速度は  $20^\circ\text{C/1分間}$ ) を測定した。さらに UL 746 の方法により燃焼試験を行って、難燃性を測定した。その方法は、プリプレグ試料を  $12.5 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$  にカットし、5枚を試験に用い、1枚ごと2回燃焼し、10回の燃焼合計時間が50秒をこえず、1回毎の最高燃焼時間が10秒をこえないものを合格として評価した。各積層体を分析した結果を表2に示した。

#### 【0039】

#### 【表2】

分析項目	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4
燃焼合計時間 (秒)	15	18	17	22
燃焼試験	合格	合格	合格	合格
耐熔接性 ( $288^\circ\text{C}$ )	$>300 \text{ sec}$	$>300 \text{ sec}$	$>300 \text{ sec}$	$>300 \text{ sec}$
剥離強度 ( $\text{kgf/cm}$ )	1.7	1.9	1.7	1.9
吸水率	0.262%	0.214%	0.373%	0.326%

#### 【0040】

表2の結果から、同じ樹脂混合物の中に、アルキルフェノールを用いて製造されたベンゾオキサジン化合物 (実施例1の本発明化合物) を硬化剤として製造された積層体 (試験例1と試験例2) の吸水率が無置換フェノールを用いて製造されたベンゾオキサジン化合物 (比較例1の化合物) を硬化剤として製造された積層体 (試験例3と試験例4) より約30%ほど減少することが認められた。

上記の内容はただ本発明の具体例であり、他の、本発明に関する精神及び技術を外れてない全ての相当な効果の変化もしくは修飾は次に掲げるクレームの範囲以内に含まれるべきである。

#### 【0041】

#### 【発明の効果】

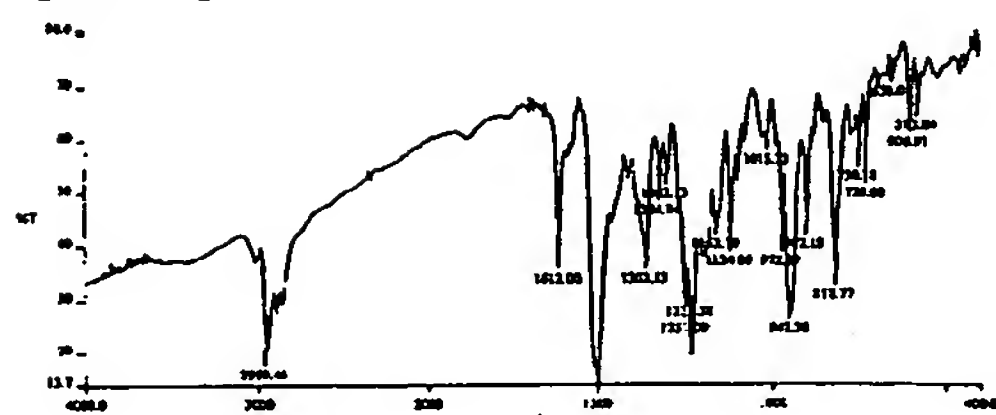
置換されたフェノール系化合物 (特に、アルキルフェノール系化合物) を用いて、芳香族ジアミン化合物とホルムアルデヒドを反応させると、より高い純度と低い吸水率のベンゾオキサジン化合物が得られる。この化合物は特に銅張積層板 (CCL)、銅箔接着剤、半導体封止材及びフェノール樹脂などの製造上の形成材料として有用である。又、該化合物を製造する際に、高い毒性のアニリンの使用が避けられる。

#### 【図面の簡単な説明】

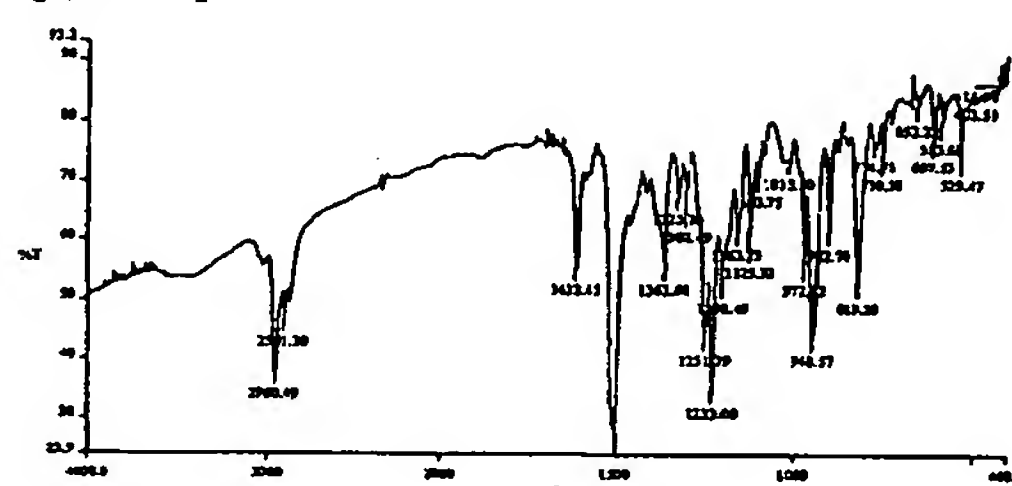
【図1】本発明の実施例1で製造したベンゾオキサジン化合物のIR吸収スペクトル。

- 【図 2】本発明実施例 1 で製造したベンゾオキサジン化合物の GPC クロマトグラム。  
 【図 3】本発明実施例 2 で製造したベンゾオキサジン化合物の IR 吸収スペクトル。  
 【図 4】本発明実施例 2 で製造したベンゾオキサジン化合物の GPC クロマトグラム。  
 【図 5】本発明実施例 3 で製造したベンゾオキサジン化合物の IR 吸収スペクトル。  
 【図 6】本発明実施例 3 で製造したベンゾオキサジン化合物の GPC クロマトグラム。  
 【図 7】比較例 1 で製造したベンゾオキサジン化合物の IR 吸収スペクトル。  
 【図 8】比較例 1 で製造したベンゾオキサジン化合物の GPC クロマトグラム。  
 【図 9】比較例 2 で製造したベンゾオキサジン化合物の IR 吸収スペクトル。  
 【図 10】比較例 2 で製造したベンゾオキサジン化合物の GPC クロマトグラム。  
 【図 11】比較例 3 で製造したベンゾオキサジン化合物の IR 吸収スペクトル。  
 【図 12】比較例 3 で製造したベンゾオキサジン化合物の GPC クロマトグラム。

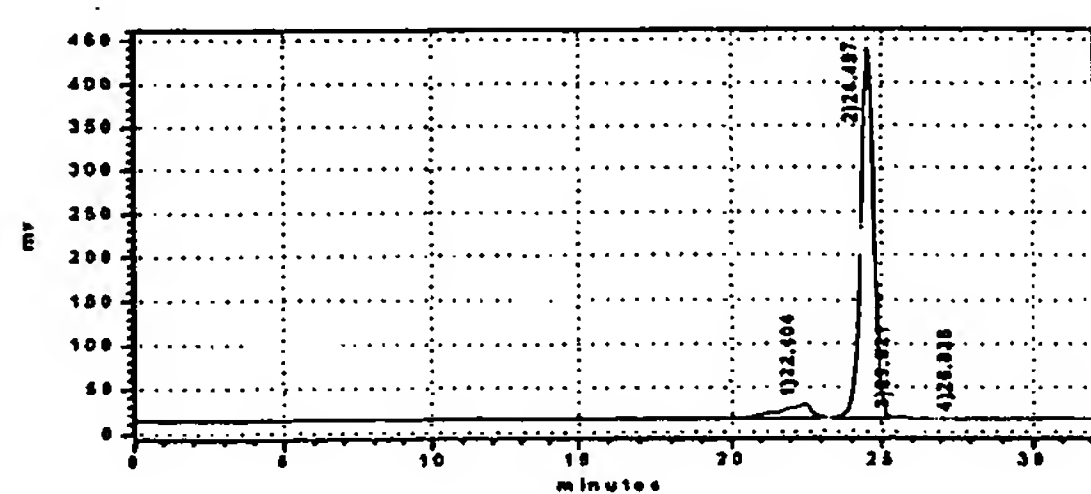
【図 1】



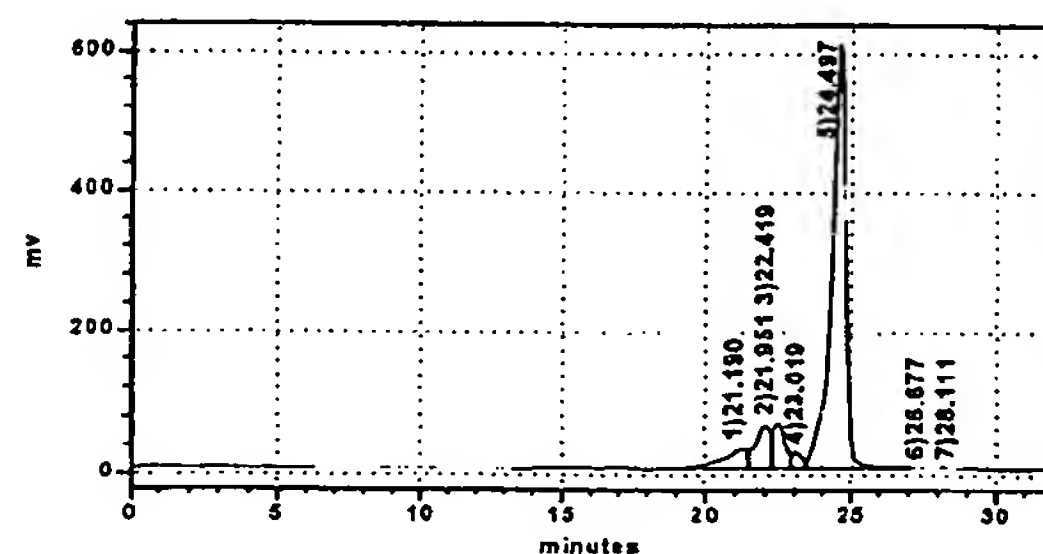
【図 3】



【図 2】

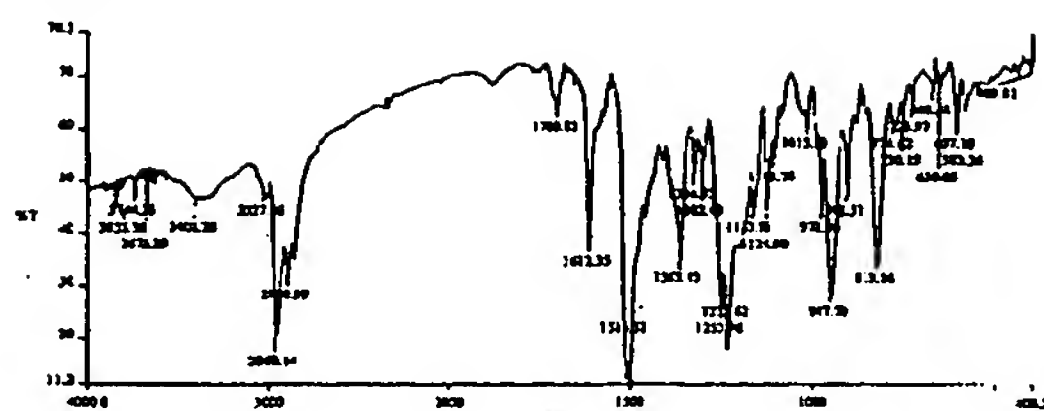


【図 4】

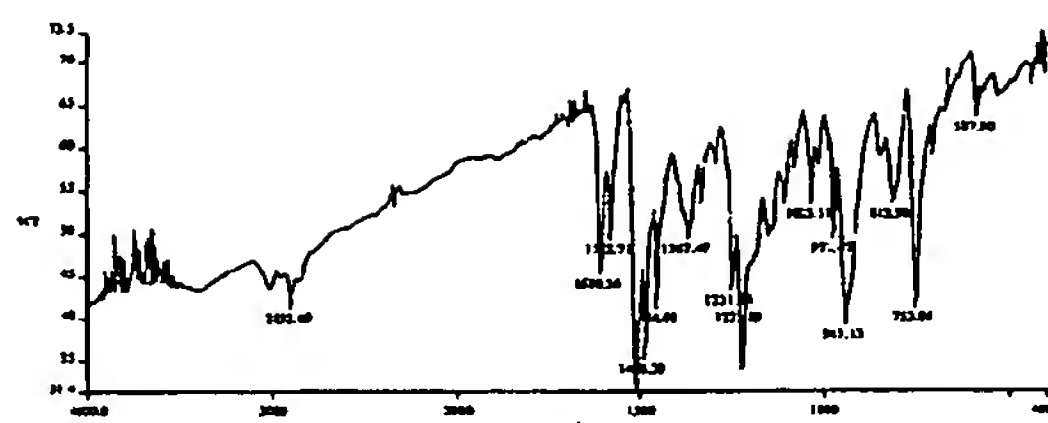




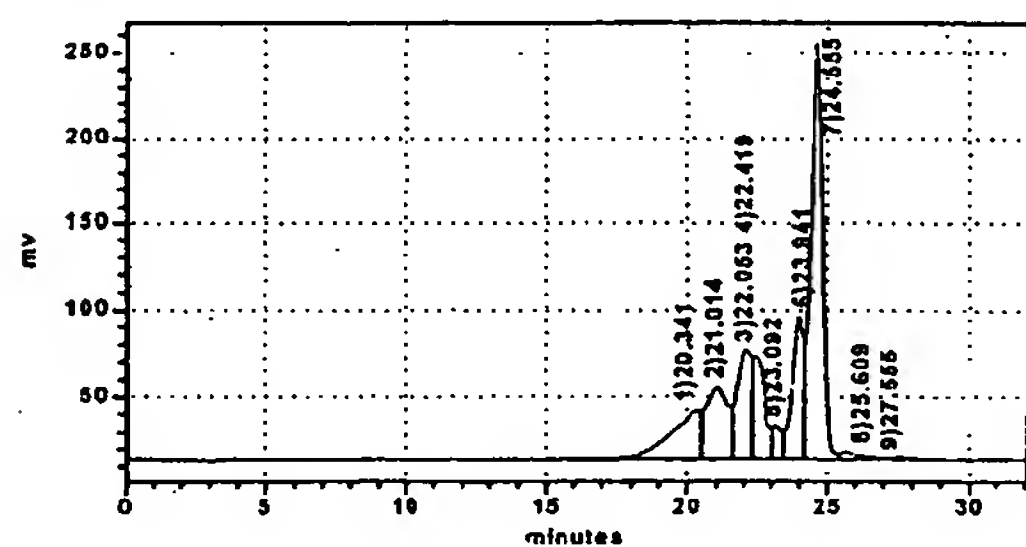
【図 5】



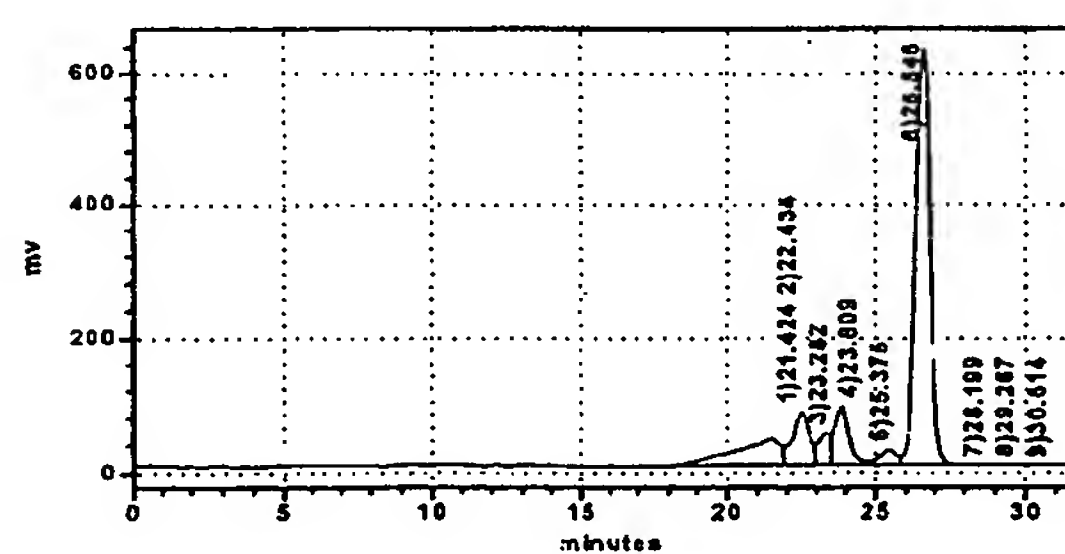
【図 7】



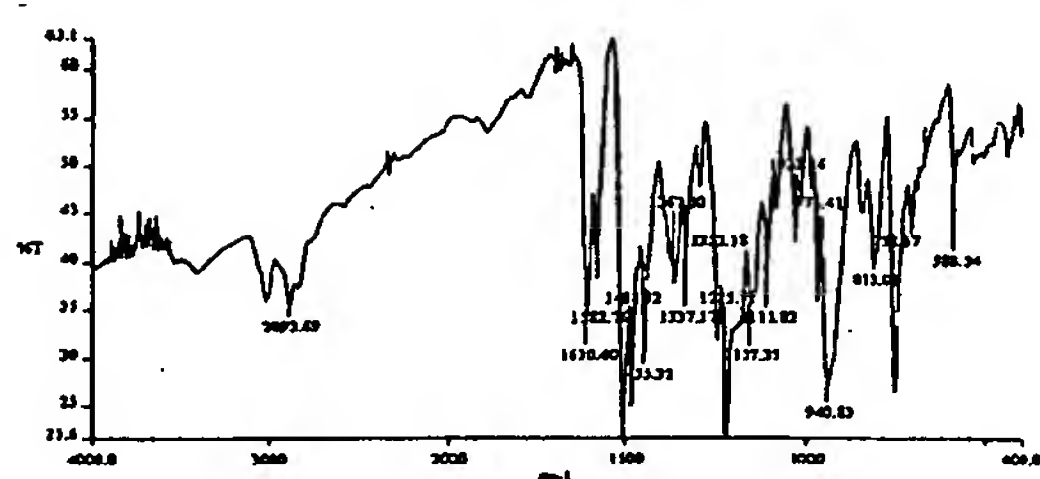
【図 6】



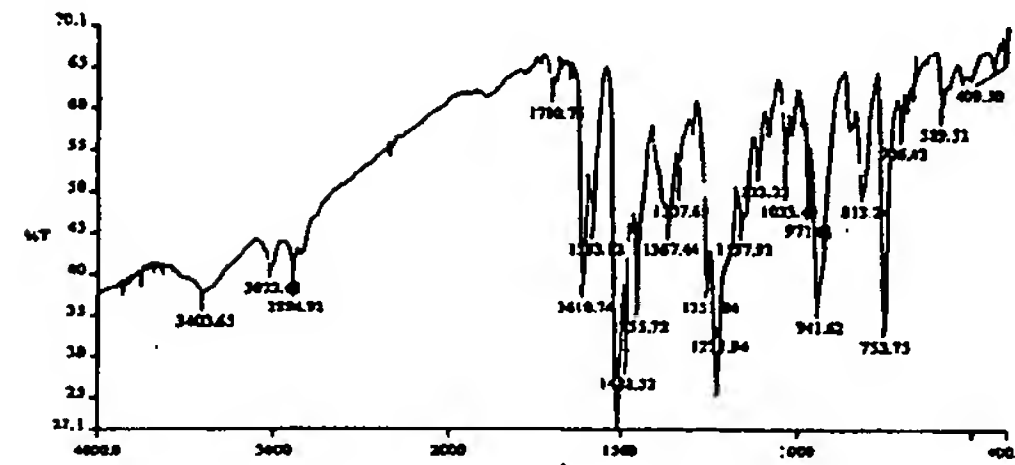
【図 8】



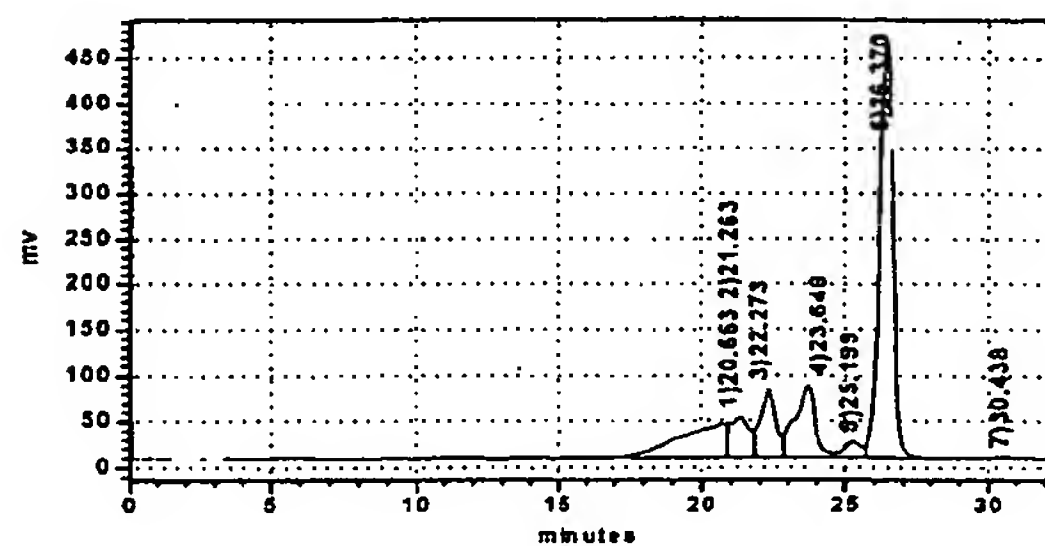
【図 9】



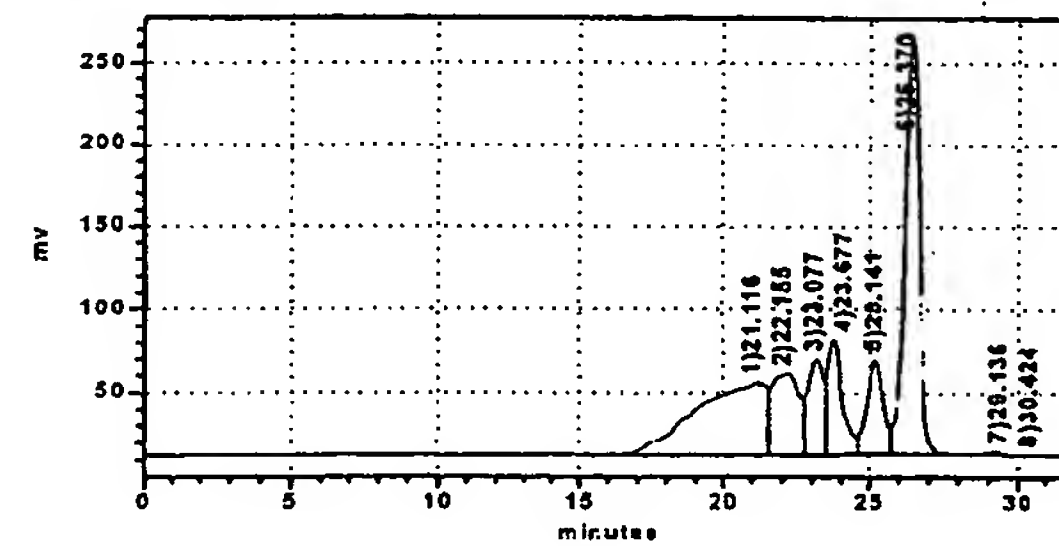
【図 11】



【図 10】



【図 12】



---

フロントページの続き

【要約の続き】

を表わし、但し、 $R_1$  の少なくとも1個がアルキル基であることを表わし； $R_2$  は化学結合、アルキレン、O、S又は $SO_2$ を表わし； $R_3$  は $C_{1-6}$  アルキル基を表わし； $m$ は0～4の整数であり、及び $n$ は1～4の整数である。  
)

で示されるベンゾオキサジン化合物。

【選択図】 なし